

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

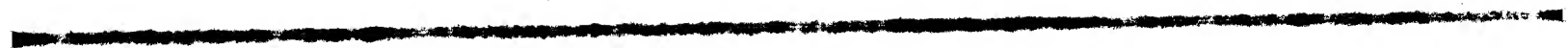
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



REC'D 06 APR 2001

PCT/JP00/08959

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

27.03.01

EKU

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

2000年 3月16日

出願番号  
Application Number:

特願2000-074045

出願人  
Applicant(s):

大日本印刷株式会社

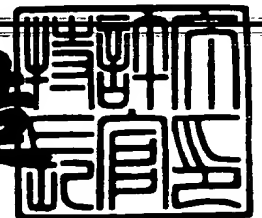
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

2001年 2月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3006966

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 P000435  
 【提出日】 平成12年 3月16日  
 【あて先】 特許庁長官 殿  
 【国際特許分類】 B32B 27/00  
 B32B 27/08  
 H01M 2/00  
 C09J 5/06

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市ヶ谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷  
 株式会社内

【氏名】 望月 洋一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市ヶ谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷  
 株式会社内

【氏名】 山下 力也

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市ヶ谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷  
 株式会社内

【氏名】 奥下 正隆

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市ヶ谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷  
 株式会社内

【氏名】 山田 一樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市ヶ谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷  
 株式会社内

【氏名】 宮間 洋

【特許出願人】

【識別番号】 000002897  
【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社  
【代表者】 北島 義俊

【代理人】

【識別番号】 100111659  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 金山 聡

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013055  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9808512

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリマー電池用包装材料およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも基材層、接着層、化成処理層、アルミニウム、化成処理層、接着樹脂層、最内樹脂層からなり、接着樹脂層が酸変性ポリプロピレン樹脂を主成分とし、最内樹脂層が少なくともエチレンコンテンツが5～10mol%であるエチレンリッチなランダムポリプロピレンからなる層を含み、接着樹脂層および最内樹脂層が共押出し製膜された層であることを特徴とするポリマー電池用包装材料。

【請求項2】 化成処理がリン酸クロメート処理であることを特徴とする請求項1に記載のポリマー電池用包装材料。

【請求項3】 前記最内樹脂層がエチレンリッチなポリプロピレンであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のポリマー電池用包装材料。

【請求項4】 前記最内樹脂層がエチレンリッチなランダムポリプロピレンを含む樹脂層を少なくとも1層有する多層構成からなることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のポリマー電池用包装材料。

【請求項5】 前記最内樹脂層にブロッキング防止剤が添加されていることを特徴とする請求項1～請求項4のいずれかに記載のポリマー電池用包装材料。

【請求項6】 アルミニウムの両面に化成処理を施し、基材と前記化成処理を施した一方の面とをドライラミネートした後、前記化成処理を施した他の面に、酸変性ポリプロピレンからなる接着樹脂とエチレンリッチなランダムポリプロピレンからなる最内樹脂とを共押出しラミネートして積層体とし、該積層体を前記酸変性ポリプロピレンの軟化点以上に加熱することを特徴とするポリマー電池用包装材料の製造方法。

---

【請求項7】 アルミニウムの両面に化成処理を施し、基材と前記化成処理を施した一方の面とをドライラミネートした後、前記化成処理を施した他の面に、酸変性ポリプロピレンからなる接着樹脂とエチレンリッチなランダムポリプロピレンを含む層を1層以上積層された多層の最内樹脂とを共押出しラミネートして得られた積層体を後加熱により、前記接着樹脂がその軟化点以上になる条件に加

熱することを特徴とするポリマー電池用包装材料の製造方法。

【請求項 8】アルミニウムの両面に化成処理を施し、基材と前記化成処理を施した一方の面とをドライラミネートした後、前記化成処理を施した他の面を酸変性ポリプロピレンの軟化点温度以上に加熱して、酸変性ポリプロピレンからなる接着樹脂とエチレンリッチなランダムポリプロピレンからなる最内樹脂とを共押出しラミネートして積層体とすることを特徴とするポリマー電池用包装材料の製造方法。

【請求項 9】アルミニウムの両面に化成処理を施し、基材と前記化成処理を施した一方の面とをドライラミネートした後、前記化成処理を施した他の面を酸変性ポリプロピレンの軟化点温度以上に加熱して、酸変性ポリプロピレン層とエチレンリッチなランダムポリプロピレンを含む層を 1 層以上積層された多層の最内樹脂とを共押出しラミネートして得られた積層体を後加熱により、前記接着樹脂がその軟化点以上になる条件に加熱することを特徴とするポリマー電池用包装材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、防湿性、耐内容物性を有する、液体または固体有機電解質（高分子ポリマー電解質）を持つポリマー電池用包装材料に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

ポリマー電池とは、リチウム 2 次電池ともいわれ、高分子ポリマー電解質を持ち、リチウムイオンの移動で電流を発生する電池であって、正極・負極活物質が高分子ポリマーからなるものを含むものである。

---

リチウム 2 次電池の構成は、正極集電材（アルミニウム、ニッケル）／正極活性物質層（金属酸化物、カーボンブラック、金属硫化物、電解液、ポリアクリロニトリル等の高分子正極材料）／電解質層（プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、炭酸ジメチル、エチレンメチルカーボネート等のカーボネート系電解液、リチウム塩からなる無機固体電解質、ゲル電解質）／負極活性物質（リ

チウム金属、合金、カーボン、電解液、ポリアクリロニトリルなどの高分子負極材料) / 負極集電材 (銅、ニッケル、ステンレス) 及びそれらを包装する外装体からなる。

ポリマー電池の用途としては、パソコン、携帯端末装置 (携帯電話、PDA 等)、ビデオカメラ、電気自動車、エネルギー貯蔵用蓄電池、ロボット、衛星等に用いられる。

前記ポリマー電池の外装体としては、金属をプレス加工して円筒状または直方体状に容器化した金属製缶、あるいは、最外層、アルミニウム、シーラント層から構成される積層体を袋状にしたものが用いられていた。

### 【 0 0 0 3 】

#### 【発明が解決しようとする課題】

しかるに、ポリマー電池の外装体として、次のような問題があった。金属製缶においては、容器外壁がリジッドであるため、電池自体の形状が決められてしまう。そのため、ハード側を電池にあわせる設計をするため、該電池を用いるハードの寸法が電池により決定されてしまい形状の自由度が少なくなる。

そこで、積層体を袋状にしてポリマー電池本体を収納するパウチタイプまたは、前記積層体をプレス成形して凹部を形成し、該凹部にポリマー電池本体を収納するエンボスタイプが開発されている。エンボスタイプは、パウチタイプと比較して、よりコンパクトな包装体を得られる。いずれのタイプの外装体であっても、ポリマー電池としての防湿性あるいは耐突き刺し性等の強度、絶縁性等は、ポリマー電池の外装体として欠かせないものである。

そして、ポリマー電池用包装材料としては、少なくとも、基材層、バリア層、最内樹脂層からなる積層体とする。そして、前記各層の層間の接着強度が、ポリマー電池の外装体として必要な性質に影響をあたえることが確認されている。例えば、バリア層と最内樹脂層との接着強度が不十分であると、外部から水分の浸入の原因となり、ポリマー電池を形成する成分の中の電解質と前記水分との反応により生成するフッ化水素酸により前記アルミニウム面が腐食して、バリア層と最内樹脂層との間にデラミネーションが発生する。また、前記エンボスタイプの外装体とする際に、前記積層体をプレス成形して凹部を形成するが、この成形の



際に最外層とバリア層との間にデラミネーションが発生することがある。

#### 【 0 0 0 4 】

そこで、本発明者らは、アルミニウム面に対して、酸変性ポリプロピレンのエマルジョンを塗布、焼付けして皮膜を形成し、酸変性ポリプロピレン樹脂を接着樹脂とする共押出しラミネート法によりヒートシール性フィルムをラミネートすると、接着強度は改善されることを確認したが、前記酸変性ポリプロピレンのエマルジョンコート後の焼付けに時間がかかり生産効率が良くなかった。

また、前記最内樹脂層としては、耐熱性、ヒートシール性、防湿性等において安定した特性を有するランダムポリプロピレンが用いられるが、一般に用いられるランダムタイプのポリプロピレンを用いた場合には、ポリマー電池用包装材料としてストレスを受けると、その部位において、フィルムが白化したりクラックが発生することがあった。

本発明の目的は、ポリマー電池包装に用いる材料として、ポリマー電池本体の安定した保護物性ととともに、生産性の良い製造方法を提供することである。

#### 【 0 0 0 5 】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、少なくとも基材層、接着層、化成処理層、アルミニウム、化成処理層、接着樹脂層、最内樹脂層からなり、接着樹脂層が酸変性ポリプロピレン樹脂を主成分とし、最内樹脂層が少なくともエチレンコンテンツを5～10mol%含むエチレンリッチなランダムポリプロピレンからなる層を含み、接着樹脂層および最内樹脂層が共押出し製膜された層であることを特徴とするポリマー電池用包装材料であって、化成処理がリン酸クロメート処理であること、前記最内樹脂層がエチレンリッチなポリプロピレンであること、前記最内樹脂層がエチレンリッチなランダムポリプロピレンを含む樹脂層を少なくとも1層有する多層構成からなること、前記最内樹脂層にブロッキング防止剤が添加されていることを含むものである。

その製造方法としては、アルミニウムの両面に化成処理を施し、基材と前記化成処理を施した一方の面とをドライラミネートした後、前記化成処理を施した他の面に、酸変性ポリプロピレンからなる接着樹脂とエチレンリッチなランダムポ

リプロピレンからなる最内樹脂とを共押出しラミネートして積層体とし、該積層体を前記酸変性ポリプロピレンの軟化点以上に加熱する、または、アルミニウムの両面に化成処理を施し、基材と前記化成処理を施した一方の面とをドライラミネートした後、前記化成処理を施した他の面に、酸変性ポリプロピレンからなる接着樹脂とエチレンリッチなランダムポリプロピレンを含む層を1層以上積層された多層の最内樹脂とを共押出しラミネートして得られた積層体を後加熱により、前記接着樹脂がその軟化点以上になる条件に加熱する、または、アルミニウムの両面に化成処理を施し、基材と前記化成処理を施した一方の面とをドライラミネートした後、前記化成処理を施した他の面を酸変性ポリプロピレンの軟化点温度以上に加熱して、酸変性ポリプロピレンからなる接着樹脂とエチレンリッチなランダムポリプロピレンからなる最内樹脂とを共押出しラミネートして積層体とする方法、アルミニウムの両面に化成処理を施し、基材と前記化成処理を施した一方の面とをドライラミネートした後、前記化成処理を施した他の面を酸変性ポリプロピレンの軟化点温度以上に加熱して、酸変性ポリプロピレン層とエチレンリッチなランダムポリプロピレンを含む層を1層以上積層された多層の最内樹脂とを共押出しラミネートして積層体とする方法である。

## 【 0 0 0 6 】

## 【発明の実施の形態】

本発明は、防湿性、耐内容物性、及び、生産性のよいポリマー電池用包装材料であって、最内樹脂層をエチレンリッチなランダムポリプロピレンまたは、エチレンリッチランダムポリプロピレンを含む層とし、バリア層の両面に化成処理を施し、接着樹脂層と最内樹脂層とを共押出しラミネートラミネート法によりラミネートし、また、加熱により接着強度を向上することを特徴とするものである。

図1は、本発明のポリマー電池用包装材料における積層体の構成を説明する断面図である。図2は、ポリマー電池のパウチタイプの外装体を説明する斜視図である。図3は、ポリマー電池のエンボスタイプの外装体を説明する斜視図である。

図4は、エンボスタイプにおける成形を説明する、(a)斜視図、(b)エンボス成形された外装体本体、(c)  $X_2-X_2$ 部断面図、(d)  $Y_1$ 部拡大図である。図5は、ポリマー電池用包装材料を製造する共押出しラミネートラミネート

を説明する概念図である。図 6 は、ポリマー電池用包装材料とタブとの接着における接着性フィルムの装着方法を説明する斜視図である。

## 【 0 0 0 7 】

ポリマー電池用包装材料が、例えばナイロン／接着層／アルミニウム／接着層／キャストポリプロピレンであり、前記接着層がドライラミネート法により形成されていると、ポリマー電池の外装体がエンボスタイプの場合、プレス成形において、前記側壁部においてアルミニウムと基材層との間が剥離するデラミネーションがおこることが多く、また、ポリマー電池本体を外装体に収納してその周縁をヒートシールする部分においてもデラミネーションの発生があった。

また、電池の構成要素である電解質と水分との反応により生成するフッ化水素により、アルミニウムの内面側表面が侵され、デラミネーションを起こすことがあった。

## 【 0 0 0 8 】

また、エンボス成形段階でキャストポリプロピレン層部分に白化やクラックが生じることがあった。

また、パウチタイプの外装体等においては、積層体を折り曲げ加工したとき、キャストポリプロピレン層にクラックが入り、そのクラック部分からアルミニウムの腐食を促進させる場合があった。

## 【 0 0 0 9 】

そこで、本発明者らは、これらの課題に対し鋭意研究の結果、アルミニウムの両面に化成処理を施し、また、アルミニウムの内容物側の化成処理面に不飽和カルボン酸グラフトランダムプロピレン等の酸変性 P P （以下、P P a と記載することがある）を接着樹脂層として設けること、及び、最内樹脂層をエチレンリッチなランダム重合タイプのポリプロピレン（以下、E R R P と記載することがある）または E R R P を含む樹脂からなる単層あるいは多層とし、接着樹脂層と最内樹脂層とを共押出ラミネートして積層体とし、共押出しの工程におけるアルミニウム表面、または、積層後の該積層体を加熱することにより前記課題を解決できることを見出し本発明を完成するに至った。

## 【 0 0 1 0 】

本発明のポリマー電池用包装材料の層構成は、図 1 (a) に示すように、少なくとも基材層 1 1、接着層 1 6、化成処理層 1 5 (1)、アルミニウム 1 2、化成処理層 1 5 (2)、接着樹脂層 1 3、最内樹脂層 1 4 からなる積層体であり、前記接着樹脂層 1 3 を酸変性ポリプロピレンとし、最内樹脂層 1 4 をエチレンコンテンツが 5 ~ 1 0 m o l % のエチレンリッチなランダムポリプロピレンとを、または、図 1 (b) に示すように、最内樹脂層 1 4 が少なくとも前記エチレンリッチなランダムポリプロピレンからなる層を 1 層以上含む多層フィルムとしてもよい。

最内樹脂層が単層の場合は、図 5 に示すように、押出機 3 1 a から接着樹脂を押出機 3 1 b から最内樹脂を押出し、共押出しダイ 3 2 において 2 層の溶融膜としてラミネート基材にラミネートして積層体 3 6 とする。

前記加熱は、共押出しラミネート工程の段階、または、ラミネートして積層体とした後に行うことができる。加熱によって、アルミニウムの化成処理層と接着樹脂層との接着強度が向上してポリマー電池用包装材料としての要求性能を満たすことができる。そして、前記加熱はアルミニウムのラミネート面を酸変性ポリプロピレンの軟化点以上に加熱する、または、ラミネートされた積層体を後加熱によって、酸変性ポリプロピレンの軟化点以上に加熱するものである。

#### 【 0 0 1 1 】

ポリマー電池用包装材料はポリマー電池本体を包装する外装体として用いられるものであって、その外装体の形式によって、図 2 に示すようなパウチタイプと、図 3 (a)、図 3 (b) または図 3 (c) に示すようなエンボスタイプとがある。前記パウチタイプには、三方シール、四方シール等およびピロータイプ等の袋形式があるが、図 2 は、ピロータイプとして例示している。

また、前記エンボスタイプとしては、図 3 (a) に示すように、片面に凹部を形成しても良いし、図 3 (b) に示すように、両面に凹部を形成してポリマー電池本体を収納して周縁の四方をヒートシールして密封しても良い。また、図 3 (c) に示すような折り部をはさんで両側に凹部形成して、ポリマー電池を収納して 3 辺をヒートシールする形式もある。

エンボスタイプの外装体 5 の場合には、ポリマー電池本体を包装する収納部と

なる凹部 7 を形成するために成形性の優れた積層体であることが要求される。

本発明のポリマー電池用包装材料は、エンボスタイプの外装体として好適に使用できるものである。

#### 【 0 0 1 2 】

本発明におけるポリマー電池用包装材料の層構成は、図 1 ( a ) または図 1 ( b ) に示すように、少なくとも最外層 1 1 、化成処理層 1 5 ( 1 ) 、バリア層 1 2 、化成処理層 1 5 ( 2 ) 、接着樹脂層 1 3 および最内樹脂層 1 4 からなる積層体であり、前記接着樹脂層と最内樹脂層 1 4 とは、共押出しラミネート法により積層するものである。そして、前記最内樹脂層 1 4 を形成するフィルムは E R R P からなるフィルム、または、E R R P からなる層を少なくとも 1 層以上含む多層フィルムとするものである。

次に、積層体の各層を構成する材料および貼り合わせについて説明する。

#### 【 0 0 1 3 】

本発明における前記最外層 1 1 は、延伸ポリエステルまたはナイロンフィルムからなるが、この時、ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、共重合ポリエステル、ポリカーボネート等が挙げられる。またナイロンとしては、ポリアミド樹脂、すなわち、ナイロン 6 、ナイロン 6 , 6 、ナイロン 6 とナイロン 6 , 6 との共重合体、ナイロン 6 , 1 0 、ポリメタキシリレンアジパミド ( M X D 6 ) 等が挙げられる。

#### 【 0 0 1 4 】

前記最外層 1 1 は、ポリマー電池として用いられる場合、ハードと直接接触する部位であるため、基本的に絶縁性を有する樹脂層がよい。フィルム単体でのピンホールの存在、および加工時のピンホールの発生等を考慮すると、最外層は 6  $\mu$  m 以上の厚さが必要であり、好ましい厚さとしては 1 2 ~ 2 5  $\mu$  m である。

#### 【 0 0 1 5 】

本発明においては、最外層 1 1 は耐ピンホール性および電池の外装体とした時の絶縁性を向上させるために、積層化することも可能である。

最外層 1 1 を積層体化する場合、最外層 1 1 は 2 層以上の樹脂層を少なくとも

一つを含み、各層の厚みが $6\mu\text{m}$ 以上、好ましくは、 $12\sim 25\mu\text{m}$ である。最外層11を積層化する例としては、図示はしないが次の1)～7)が挙げられる。

1) 延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン

2) 延伸ナイロン／延伸延伸ポリエチレンテレフタレート

また、包装材料の機械適性（包装機械、加工機械の中での搬送の安定性）、表面保護性（耐熱性、耐電解質性）、2次加工としてポリマー電池用の外装体をエンボスタイプとする際に、エンボス時の金型と最外層との摩擦抵抗を小さくする目的で、最外層11を多層化、最外層表面にフッ素系樹脂層、アクリル系樹脂層、シリコン系樹脂層等を設けることが好ましい。例えば、

3) フッ素系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート（フッ素系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成）

4) シリコン系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート（シリコン系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成）

5) フッ素系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン

6) シリコン系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン

7) アクリル系樹脂／延伸ナイロン（アクリル系樹脂はフィルム状、または液状コーティング後乾燥で硬化）

#### 【0016】

前記バリア層12は、外部からポリマー電池の内部に特に水蒸気が浸入することを防止するための層で、バリア層単体のピンホール、及び加工適性（パウチ化、エンボス成形性）を安定化し、かつ耐ピンホールをもたせるために厚さ $15\mu\text{m}$ 以上のアルミニウム、ニッケルなどの金属、又は、無機化合物、例えば、酸化珪素、アルミナ等を蒸着したフィルムなども挙げられるが、バリア層として好ましくは厚さが $20\sim 80\mu\text{m}$ のアルミニウムとする。

ピンホールの発生をさらに改善し、ポリマー電池の外装体のタイプをエンボスタイプとする場合、エンボス成形におけるクラックなどの発生のないものとするために、本発明者らは、バリア層12として用いるアルミニウム12の材質が、鉄含有量が0.3～9.0重量%、好ましくは0.7～2.0重量%とすること

によって、鉄を含有していないアルミニウムと比較して、アルミニウムの展延性がよく、積層体として折り曲げによるピンホールの発生が少なくなり、かつ前記エンボスタイプの外装体を成形する時に側壁の形成も容易にできることを見出した。前記鉄含有量が、0.3重量%未満の場合は、ピンホールの発生の防止、エンボス成形性の改善等の効果が認められず、前記アルミニウムの鉄含有量が9.0重量%を超える場合は、アルミニウムとしての柔軟性が阻害され、積層体として製袋性が悪くなる。

## 【0017】

また、冷間圧延で製造されるアルミニウムは焼きなまし（いわゆる焼鈍処理）条件でその柔軟性・腰の強さ・硬さが変化するが、本発明において用いるアルミニウムは焼きなましをしていない硬質処理品より、多少または完全に焼きなまし処理をした軟質傾向にあるアルミニウムがよい。

前記、アルミニウムの柔軟性・腰の強さ・硬さの度合い、すなわち焼きなましの条件は、加工適性（パウチ化、エンボス成形）に合わせ適宜選定すればよい。たとえば、エンボス成形時のしわやピンホールを防止するためには、成形の程度に応じた焼きなましされた軟質アルミニウムを用いることができる。

## 【0018】

本発明の課題に対して、本発明者らは、鋭意研究の結果、ポリマー電池用包装材料のバリア層12であるアルミニウムの表、裏面に化成処理を施すことによって、前記包装材料として満足できる積層体とすることができた。前記化成処理とは、具体的にはリン酸塩、クロム酸塩、フッ化物、トリアジンチオール化合物等の耐酸性皮膜を形成することによってエンボス成形時のアルミニウムと基材層との間のデラミネーション防止と、ポリマー電池の電解質と水分とによる反応で生成するフッ化水素により、アルミニウム表面の溶解、腐食、特にアルミニウムの表面に存在する酸化アルミが溶解、腐食することを防止し、かつ、アルミニウム表面の接着性（濡れ性）を向上させ、エンボス成形時、ヒートシール時の基材層とアルミニウムとのデラミネーション防止、電解質と水分との反応により生成するフッ化水素によるアルミニウム内面側でのデラミネーション防止効果が得られた。

各種の物質を用いて、アルミニウム面に化成処理を施し、その効果について研究した結果、前記耐酸性皮膜形成物質のなかでも、フェノール樹脂、フッ化クロム（3）化合物、リン酸の3成分から構成されたものを用いるリン酸クロメート処理が良好であった。

## 【0019】

前記化成処理15は、ポリマー電池の外装体がパウチタイプの場合には、アルミニウムの最内層側の片面だけでよい。

ポリマー電池の外装体がエンボスタイプの場合には、アルミニウムの両面に化成処理することによって、エンボス成形の際のアルミニウムと基材層との間のデラミネーションを防止することができる。アルミニウムの両面に化成処理した積層体をパウチタイプに用いてもよい。

## 【0020】

さらに、本発明者らは、安定した接着強度を示す積層方法について鋭意研究の結果、基材層と両面に化成処理したバリア層の片面とをドライラミネートし、バリア層の他の面に酸変性PPを接着樹脂として酸変性ポリプロピレンを押出し、最内樹脂層となるエチレンリッチなランダムポリプロピレンフィルムを共押出しラミネートして積層体とした後、該積層体を前記接着樹脂がその軟化点以上になる条件に加熱することによって、所定の接着強度を有する積層体とすることができた。

## 【0021】

前記加熱の具体的な方法としては、熱ロール接触式、熱風式、近または遠赤外線等の方法があるが、本発明においてはいずれの加熱方法でもよく、前述のように、接着樹脂がその軟化点温度以上に加熱できればよい。

## 【0022】

---

また、別の方法としては、前記、共押出しラミネートの際に、アルミニウムの最内樹脂層側の表面温度が酸変性ポリプロピレン樹脂の軟化点に到達する条件に加熱することによっても接着強度の安定した積層体とすることができた。

## 【0023】

最内樹脂層14として用いる前記エチレンリッチなランダムポリプロピレンは



、エチレンコンテンツが5～10mol%、好ましくは6～8mol%の範囲である。

本発明者らは、このように、ポリマー電池用包装材料の最内樹脂層にERRPを用いることによって、外装体として、パウチ化、エンボス化における白化、クラックの発生を防止できることを見出した。

#### 【0024】

本発明において最内樹脂層に用いるERRPは、通常のランダムプロピレンと比較して、樹脂が柔軟であるため、滑り性が悪くなる。その対策としては、最内樹脂層にアンチブロッキング剤（以下、AB剤記載）を添加してもよい。AB剤の添加量は、添加する樹脂層に対して0.1～2.0重量%程度の範囲である。

#### 【0025】

最内樹脂層が多層の場合には、AB剤はシール面を形成する層に添加すれば良い。AB剤を最内樹脂層に添加することによって、シール層表面の摩擦係数の低減によるすべり性が向上し、ポリマー電池用包装材料の二次加工である製袋、エンボス加工性が良くなる。

添加するAB剤は、平均粒径15 $\mu$ m以下のシリカ、ゼオライト等の無機系滑材、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂からなる樹脂ビーズ等の有機系滑材を用いることができる。

#### 【0026】

本発明のポリマー電池用包装材料における、接着樹脂としての前記酸変性ポリプロピレンとしては

- (1) ビガット軟化点115℃以上、融点150℃以上のホモタイプ、
- (2) ビガット軟化点105℃以上、融点130℃以上のエチレン-プロピレンとの共重合体（ランダム共重合タイプ）

---

(3) 融点110℃以上である不飽和カルボン酸を用い酸変性重合した単体又はブレンド物

---

等を用いることができる。

また、前記酸変性ポリプロピレンには、密度が900kg/m<sup>3</sup>以下の低結晶性のエチレン-ブテン共重合体、低結晶性のプロピレン-ブテン共重合体、ある

いは、非晶性のエチレンープロピレン共重合体、非晶性のプロピレンーエチレン共重合体やエチレンーブテンープロピレン共重合体（ターポリマー）等を5%以上添加して柔軟性を付与し、耐折り曲げ性の向上、成形時でのクラック防止を行ってもよい。

【 0 0 2 7 】

本発明のポリマー電池用包装材料における積層体の最内樹脂層14には、エチレンリッチなランダムポリプロピレン（ERRP）が好適に用いられる。最内樹脂層にERRPを用いるのは、ERRP同士でのヒートシール性がよいこと、防湿性、耐熱性等のポリマー電池用包装材料の最内樹脂層としての要求される保護物性を有し、また、ラミネート加工性の良さ、エンボス成形性の良さ等により、望ましい材質である。

本発明のポリマー電池用包装材料としての前記ERRPは、厚さ30～100 $\mu$ m、融点120℃以上のものが望ましい。

また、最内樹脂層としては、前記ERRP単層フィルムでもよいし、少なくともERRPからなる層を一層以上含む多層フィルムであっても良い。

ヒートシール層の具体的構成例を示す。なお、いずれの構成例も右側が内容物側である。

- (1) ERRP単体（AB剤添加）
- (2) ERRP／ERRP（AB剤添加）
- (3) ERRP／PP
- (4) ERRP／PP／ERRP（AB剤添加）
- (5) PP／ERRP（AB剤添加）
- (6) ERRP／LLDPE／ERRP（AB剤添加）
- (7) ERRP／ホモPP

---

{略号等の説明 ERRP：エチレンリッチなランダムポリプロピレン、PP：エチレンコンテンツ3～4mol%のランダムポリプロピレン、ホモPP：ホモタイプポリプロピレン、LLDPE：線状低密度ポリエチレン、／：共押出しを示す}

---

前掲の（7）ERRP／ホモPPからなるヒートシール層は、深く成形した場合

合、白化することがあるがホモ P P の滑り性がよいため、エンボス成形性が良い。

#### 【 0 0 2 8 】

エチレンリッチなランダムポリプロピレンは金属に対するヒートシール性がないため、ポリマー電池におけるタブ部のヒートシールの際には、図 6 ( a ) 、図 6 ( b ) 、図 6 ( c ) に示すように、タブと積層体の最内樹脂層との間に、金属と E R R P との双方に対してヒートシール性を有する接着フィルムを介在させることにより、タブ部での密封性も確実となる。前記接着フィルムは、図 6 ( d ) 、図 6 ( e ) 、図 6 ( f ) に示すように、タブの所定の位置に巻き付けても良い。

前記接着性フィルムとしては、前記不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン、金属架橋ポリエチレン、エチレンまたはプロピレンとアクリル酸、またはメタクリル酸との共重合体からなるフィルムを用いることができる。

#### 【 0 0 2 9 】

本発明のポリマー電池用包装材料における基材とバリア層の化成処理面とは、ドライラミネート法によって貼り合わせることが望ましい。

前記、基材とアルミニウムのリン酸クロメート処理面とのドライラミネートに用いる接着剤としては、ポリエステル系、ポリエチレンイミン系、ポリエーテル系、シアノアクリレート系、ウレタン系、有機チタン系、ポリエーテルウレタン系、エポキシ系、ポリエステルウレタン系、イミド系、イソシアネート系、ポリオレフィン系、シリコン系の各種接着剤を用いることができる。

#### 【 0 0 3 0 】

本発明のポリマー電池用包装材料の積層体として、前記、基材層、バリア層、最内樹脂層の他に、バリア層と最内樹脂層との間に中間層を設けてもよい。中間層は、ポリマー電池用包装材料としての強度向上、バリア性の改善安定化などのために積層されることがある。

#### 【 0 0 3 1 】

本発明の積層体における前記の各層には、適宜、製膜性、積層化加工、最終製品 2 次加工（パウチ化、エンボス成形）適性を向上、安定化する目的のために、

コロナ処理、ブラスト処理、酸化処理、オゾン処理等の表面活性化処理をしてもよい。

### 【0032】

#### 【実施例】

本発明のポリマー電池用包装材料について、実施例によりさらに具体的に説明する。

化成処理は、いずれも、処理液として、フェノール樹脂、フッ化クロム(3)化合物、リン酸からなる水溶液を、ロールコート法により、塗布し、皮膜温度が180℃以上となる条件において焼き付けた。クロムの塗布量は、10mg/m<sup>2</sup>(乾燥重量)である。

本発明のポリマー電池用包装材料について、実施例によりさらに具体的に説明する。

また、エンボスは片面エンボスとし、成形部の凹部(キャビティ)の形状は、30mm×50mm、深さ3.5mmとして成形して成形性の評価をした。

実施例中で用いた、酸変性PPは、軟化点105℃、融点146℃のランダムタイプポリプロピレンベース不飽和カルボン酸変性PPを用いた。

ERRP(エチレンリッチなランダムポリプロピレン)は、いずれも、エチレンコンテンツ7mol%のランダムプロピレンで、融点132℃のものを用いた。

また、PP(ランダムプロピレンは、エチレンコンテンツ3mol%、融点140℃のものを用いた。

### 【0033】

#### 実施例1(パウチタイプ)

アルミニウム20μmの両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン25μmをドライラミネート法により貼り合わせ、次に、化成処理した他の面に、酸変性PPを接着樹脂(製膜後の厚さ20μm)とERRP樹脂製膜後の厚さ30μm)とを共押出しラミネート法により積層し、得られた積層体を酸変性ポリプロピレンの軟化点以上となる条件で加熱して検体実施例1を得た。

なお、ERRPフィルムの製膜において、シリカ(平均粒径10μm)を0.1重量%添加した。

## 実施例 2 (エンボスタイプ)

アルミニウム  $40\ \mu\text{m}$  の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン  $25\ \mu\text{m}$  をドライラミネート法により貼り合わせ、次に、化成処理した他の面に、酸変性 PP を接着樹脂 (製膜後の厚さ  $20\ \mu\text{m}$ ) と E R R P 樹脂 (製膜後の厚さ  $30\ \mu\text{m}$ ) とを共押出しラミネート法により積層し、得られた積層体を酸変性ポリプロピレンの軟化点以上となる条件で加熱して検体実施例 2 を得た。

なお、E R R P フィルムの製膜において、シリカ (平均粒径  $10\ \mu\text{m}$ ) を 0.2 重量% 添加した。

## 実施例 3 (エンボスタイプ)

アルミニウム  $40\ \mu\text{m}$  の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン  $25\ \mu\text{m}$  をドライラミネート法により貼り合わせ、次に、化成処理した他の面を赤外線および熱風の吹き付けにより、その表面温度が酸変性ポリプロピレンの軟化点以上となる状態で、酸変性 PP を接着樹脂 (製膜後の厚さ  $20\ \mu\text{m}$ ) と E R R P 樹脂 (製膜後の厚さ  $30\ \mu\text{m}$ ) とを共押出しラミネート法により積層して検体実施例 3 を得た。

なお、E R R P フィルムの製膜において、シリカ (平均粒径  $10\ \mu\text{m}$ ) を 0.2 重量% 添加した。

## 実施例 4 (エンボスタイプ)

アルミニウム  $40\ \mu\text{m}$  の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン  $25\ \mu\text{m}$  をドライラミネート法により貼り合わせ、次に、化成処理した他の面に、酸変性 PP を接着樹脂 (製膜後の厚さ  $20\ \mu\text{m}$ ) と E R R P 樹脂 (製膜後の厚さ  $30\ \mu\text{m}$ ) とを共押出しラミネート法により積層して得られたそれぞれの積層体を酸変性ポリプロピレンの軟化点以上となる条件で加熱して検体実施例 (4-1) ~ (4-4) を得た。

---

(4-1) 平均粒径  $8\ \mu\text{m}$  のゼオライトを 0.5 重量% 添加

(4-2) 平均粒径  $8\ \mu\text{m}$  のゼオライトを 1.2 重量% 添加

(4-3) 平均粒径  $10\ \mu\text{m}$  のアクリル樹脂 0.8 重量% 添加

(4-4) 平均粒径  $10\ \mu\text{m}$  のアクリル樹脂 1.5 重量% 添加

---

## 実施例 5 (エンボスタイプ)

アルミニウム  $40\ \mu\text{m}$  の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン  $25\ \mu\text{m}$  をドライラミネート法により貼り合わせ、次に、化成処理した他の面に、酸変性 PP を接着樹脂（製膜後の厚さ  $20\ \mu\text{m}$ ）と ERRP 樹脂製膜後の厚さ  $30\ \mu\text{m}$ ）とを共押出しラミネート法により積層し、得られた積層体を酸変性ポリプロピレンの軟化点以上となる条件で加熱して検体実施例 2 を得た。

なお、ERRP フィルムの製膜において、最内層となる ERRP 層（厚さ  $5\ \mu\text{m}$ ）にシリカ（平均粒径  $10\ \mu\text{m}$ ）を 1.0 重量% 添加した。

#### 【0034】

##### 比較例 1（パウチタイプ）

アルミニウム  $20\ \mu\text{m}$  の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン  $25\ \mu\text{m}$  をドライラミネート法により貼り合わせ、次に、化成処理した他の面に、酸変性 PP を接着樹脂（製膜後の厚さ  $20\ \mu\text{m}$ ）とポリプロピレン樹脂（エチレンコンテンツ 3 重量%、製膜後の厚さ  $30\ \mu\text{m}$ ）とを共押出しラミネート法により積層し、得られた積層体を酸変性ポリプロピレンの軟化点以上となる条件で加熱して検体比較例 1 を得た。

##### 比較例 2（エンボスタイプ）

アルミニウム  $40\ \mu\text{m}$  の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン  $25\ \mu\text{m}$  をドライラミネート法により貼り合わせ、次に、化成処理した他の面に、酸変性 PP を接着樹脂（製膜後の厚さ  $20\ \mu\text{m}$ ）とランダムポリプロピレン樹脂（エチレンコンテンツ 3 重量%、製膜後の厚さ  $30\ \mu\text{m}$ ）とを共押出しラミネート法により積層し、得られた積層体を酸変性ポリプロピレンの軟化点以上になる条件で加熱して検体比較例 2 を得た。

##### 比較例 3（エンボスタイプ）

アルミニウム  $40\ \mu\text{m}$  の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン  $25\ \mu\text{m}$  をドライラミネート法により貼り合わせ、次に、化成処理した他の面に、酸変性 PP を接着樹脂（製膜後の厚さ  $20\ \mu\text{m}$ ）と ERRP 樹脂（製膜後の厚さ  $30\ \mu\text{m}$ ）とを共押出しラミネート法により積層して検体比較例 3 を得た。

なお、ERRP フィルムの製膜において、シリカ（平均粒径  $10\ \mu\text{m}$ ）を 0

． 2 重量%添加した。

#### 比較例 4（エンボスタイプ）

アルミニウム 40  $\mu\text{m}$  の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン 25  $\mu\text{m}$  をドライラミネート法により貼り合わせ、次に、化成処理した他の面に、酸変性 PP を接着樹脂（製膜後の厚さ 20  $\mu\text{m}$ ）と E R R P 樹脂（製膜後の厚さ 30  $\mu\text{m}$ 、A B 剤無添加）とを共押しラミネート法により積層し、得られた積層体を酸変性ポリプロピレンの軟化点以上となる条件で加熱して検体比較例 4 を得た。

#### 【 0 0 3 5 】

##### <パウチ化、エンボス成形、包装>

得られた各検体の内、実施例 1 および比較例 1 は、縦 65 mm×横 40 mm のピロータイプのパウチを製袋した。また、実施例 2～実施例 5 および比較例 2～比較例 4 は、片面エンボスタイプの外装体とし、そのためのエンボス部は、55 mm×30 mm、深さは 3.5 mm とした。得られた、パウチおよびエンボスシート、それぞれ 100 ケにポリマー電池本体を包装して密封シールをして下記の評価を行った。なお、実施例、比較例とも、シールの中はすべて 5 mm とした。

#### 【 0 0 3 6 】

##### <評価方法>

##### 1) パウチ化、エンボス成形時のデラミネーションおよび白化、クラック

パウチ化、またはエンボス直後にアルミニウムと基材層とのデラミネーションの有無、白化、クラックの発生を確認した。

##### 2) 耐内容物性

保存条件として、各検体にリチウム塩を添加したカーボネート溶剤を封入し、60℃、90%RH の恒温槽に、7 日間保存した後に、アルミニウムと接着基部樹脂層との接着面におけるデラミネーションの有無を確認した。

#### 【 0 0 3 7 】

##### <結果>

実施例 1～実施例 5 は、パウチ化、エンボス成形において、いずれも白化、クラックの発生はなかった。比較例 1 においては、100 検体中 15 検体にパウチ

内面折り曲げ部にクラックが見られた。また、比較例 2 においては、100 検体中、50 検体の成形部に軽微な白化が認められた。

実施例 3 においては、白化、クラックおよび耐内容物性等まったく問題がなかったが、比較例 3 においては、耐内容物性は全数デラミネーションが認められた。実施例 4 は添加剤の種類、量の 4 条件ともに、安定したエンボス成形性を示し、比較例 4 は、エンボス成形において 100 検体全ての成形部にシワが生じ、15 検体にピンホールが発生した。

実施例 5 は、白化、クラック認められず、また耐内容物性においても問題はなかった。

【0038】

#### 【発明の効果】

本発明のポリマー電池用包装材料において、最内樹脂層をエチレンリッチなランダムプロピレンとしたことによって、パウチの折り曲げ部、エンボス成形部の白化あるいはクラックの発生がなくなり、外装体としての密封性が安定する効果が顕著であった。また、アルミニウムの両面に施した化成処理によって、エンボス成形時、及びヒートシール時の基材層とアルミニウムとの間でのデラミネーションの発生を防止することができ、また、ポリマー電池の電解質と水分との反応により発生するフッ化水素によるアルミニウム面の腐食を防止できることにより、アルミニウムとの内容物側の層とのデラミネーションをも防止できる顕著な効果を示す。

また、最内樹脂層のエチレンリッチなランダムポリプロピレンフィルムは、酸変性 PP を接着性樹脂として共押出しラミネート法により積層できるので生産性がよく、また後加熱処理、または、アルミニウムのラミネート面を加熱した状態において、共押出しラミネートすることによってポリマー電池用包装材料としての満足する接着強度を得ることができた。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

本発明のポリマー電池用包装材料における積層体の構成を説明する断面図であり、(a) は、最内樹脂層が単層の例、(b) は、最内樹脂層が多層の例である。



【図 2】

ポリマー電池のパウチタイプの外装体を説明する斜視図である。

【図 3】

ポリマー電池のエンボスタイプの外装体を説明する斜視図である。

【図 4】

エンボスタイプにおける成形を説明する、(a) 斜視図、(b) エンボス成形された外装体本体、(c)  $X_2-X_2$  部断面図、(d)  $Y_1$  部拡大図である。

【図 5】

ポリマー電池用包装材料を製造する共押出しラミネートを説明する概念図である。

【図 6】

ポリマー電池用包装材料とタブとの接着における接着性フィルムの装着方法を説明する斜視図である。

【符号の説明】

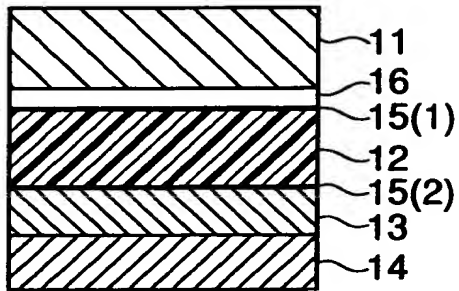
- 1 ポリマー電池
  - 2 ポリマー電池本体
  - 3 セル（蓄電部）
  - 4 タブ（電極）
  - 5 外装体
  - 6 接着フィルム（タブ部）
  - 7 凹部
  - 8 側壁部
  - 9 シール部
  - 10 積層体（ポリマー電池用包装材料）
- 
- 11 基材層
- 
- 12 アルミニウム（バリア層）
  - 13 接着樹脂層
  - 14 最内樹脂層
  - 15 化成処理層

- 1 6 接着層
- 2 0 プレス成形部
- 2 1 オス型
- 2 2 メス型
- 2 3 キャビティ
- 3 0 共押出しラミネート装置
- 3 1 押出機
- 3 2 ダイ
- 3 3 溶融樹脂膜
- 3 4 チルロール
- 3 5 圧着ロール
- 3 6 ラミネート基材
- 3 7 積層体

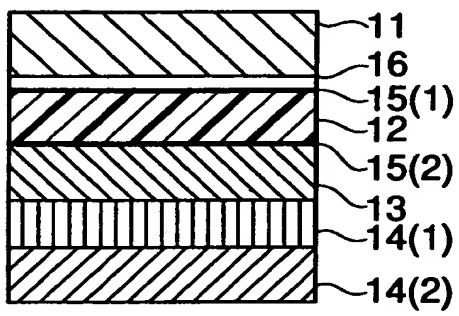
【書類名】 図面

【図 1】

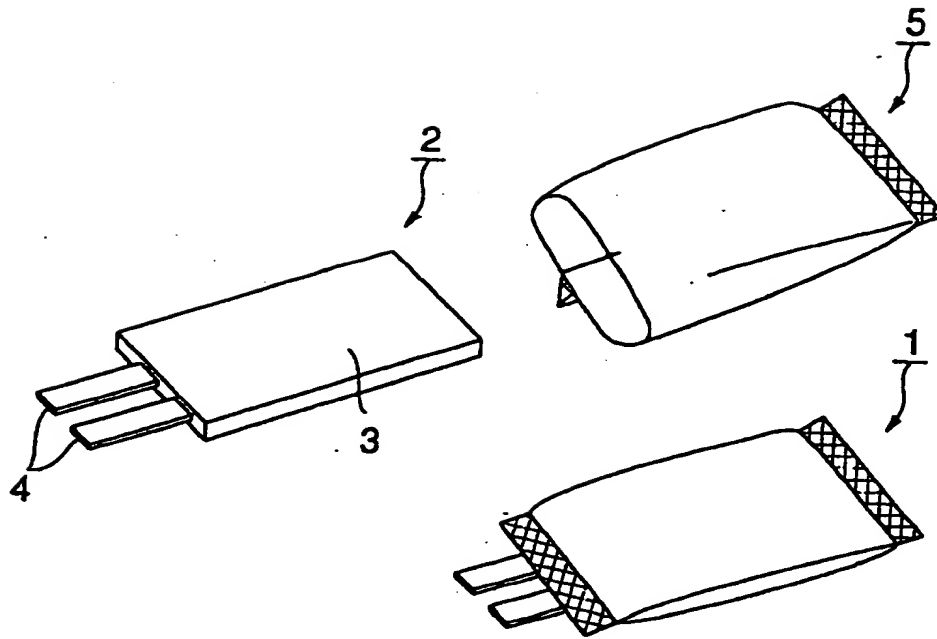
(a)



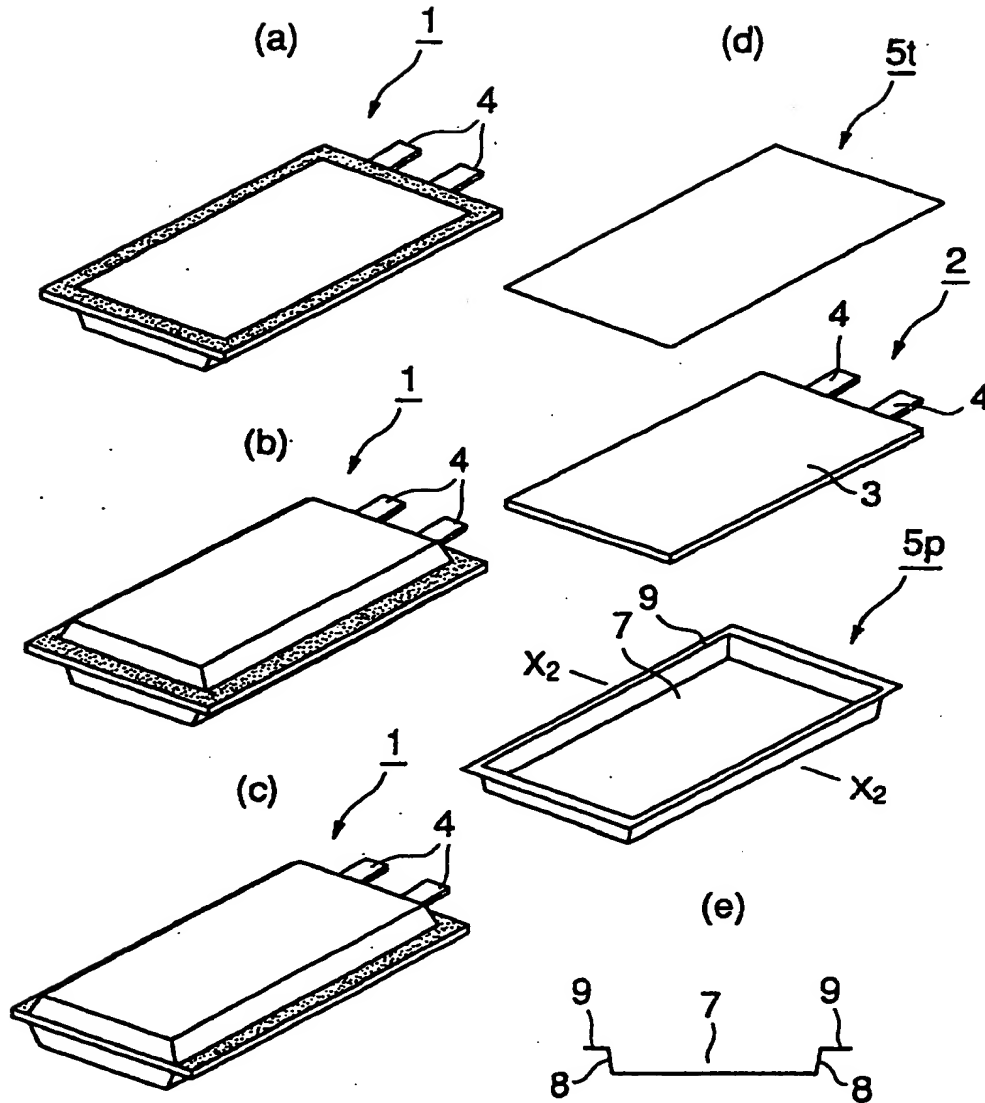
(b)



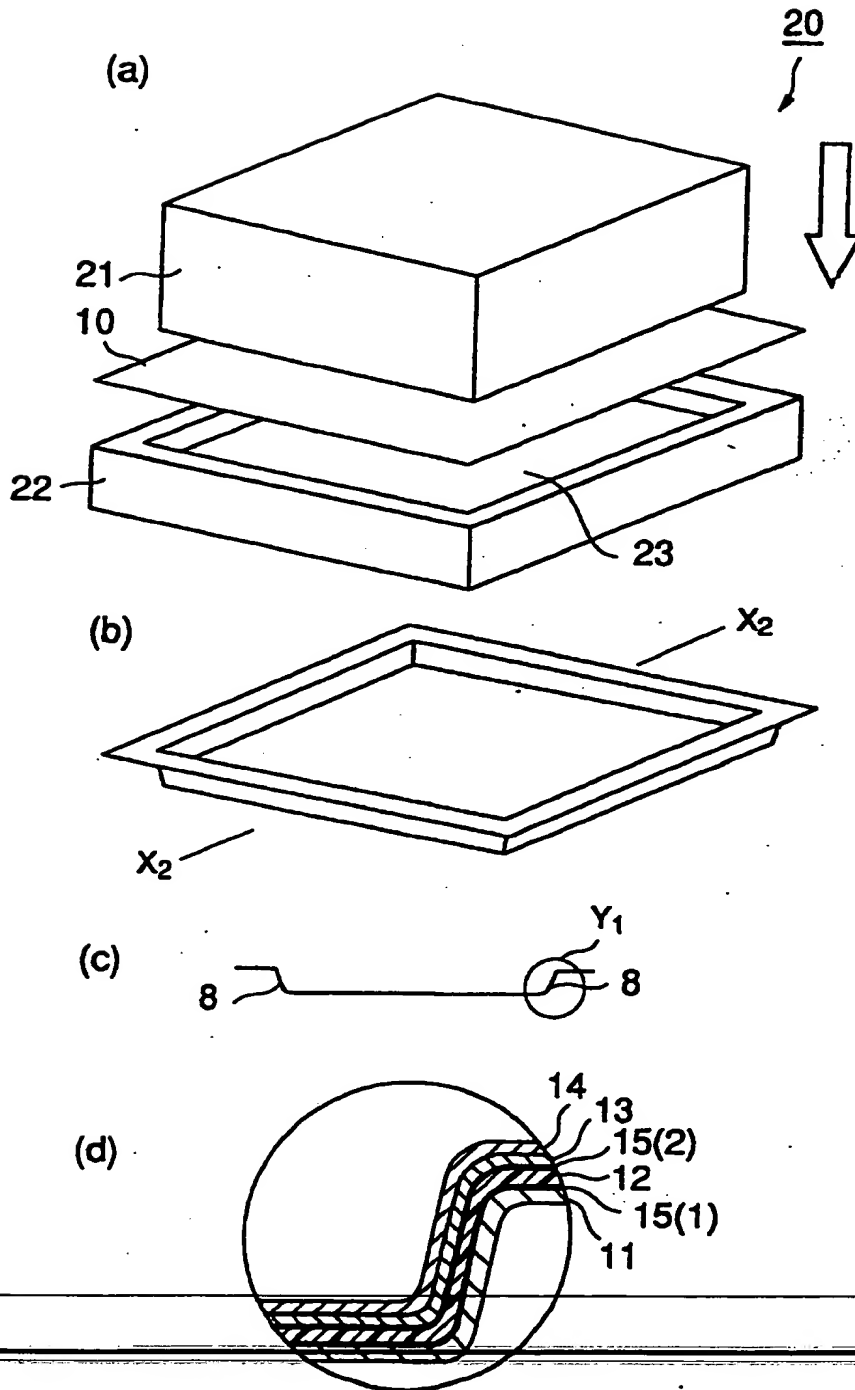
【図 2】



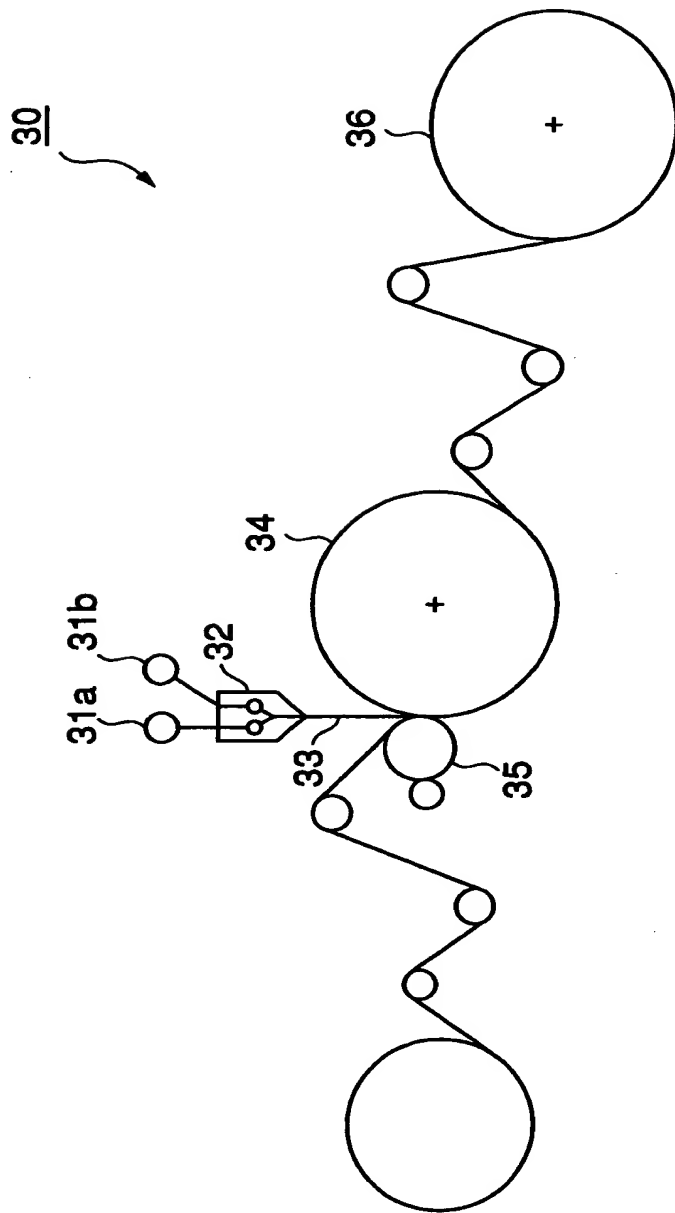
【図 3】



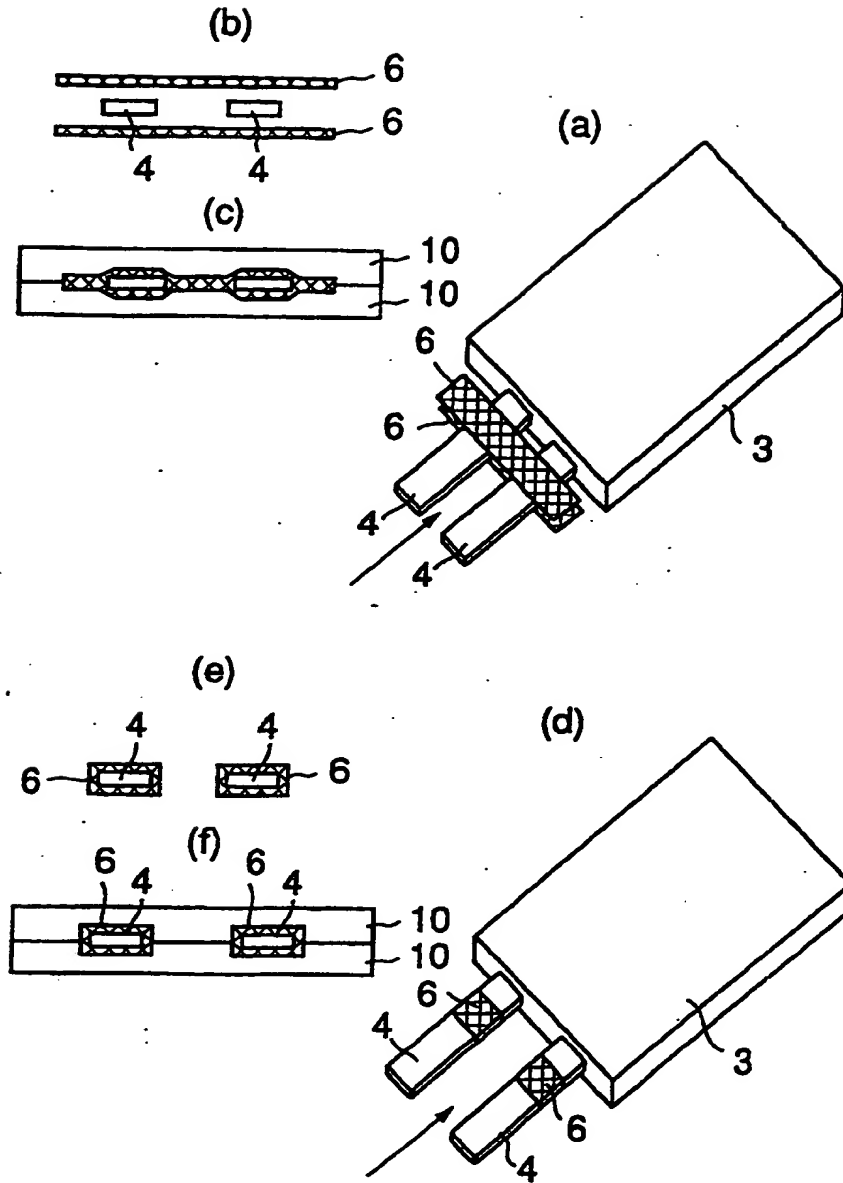
【図 4】



【図 5】



【図 6】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポリマー電池包装に用いる材料として、ポリマー電池本体の安定した保護物性ととも、生産性の良い製造方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも基材層、接着層、化成処理層、アルミニウム、化成処理層、接着樹脂層、最内樹脂層からなり、接着樹脂層が酸変性ポリプロピレン樹脂を主成分とし、最内樹脂層が少なくともエチレンコンテンツが5～10mol%であるエチレンリッチなランダムポリプロピレンからなる層を含み、接着樹脂層および最内樹脂層を共押出しラミネートすることによって積層体とするが、アルミニウムの両面に化成処理を施し、また、得られた積層体を後加熱により、前記接着樹脂が、その軟化点以上になる条件で加熱するものである。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002897]

1. 変更年月日 1990年 8月27日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号  
氏 名 大日本印刷株式会社